

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen d s brevets



(11)

EP 0 897 710 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 6/087**

(21) Anmeldenummer: **98115822.3**

(22) Anmeldetag: **21.08.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **21.08.1997 DE 19736471**

(71) Anmelder: **ESPE Dental AG
82229 Seefeld (DE)**

(72) Erfinder:
• **Weinmann, Wolfgang
82211 Herrsching (DE)**
• **Eckhardt, Gunther
82346 Frieding (DE)**

(74) Vertreter:
**Freiherr von Wittgenstein, Arved, Dr. et al
Patentanwälte Abitz & Partner
Postfach 86 01 09
81628 München (DE)**

(54) **Lichtinduziert kationisch härtende Zusammensetzungen und deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft mit sichtbarem Licht kationisch härtende Zusammensetzungen, enthaltend:

(a) 0,01 bis 8 Gew.-% mindestens einer Diaryliodoniumverbindung,

(b) 0,01 bis 8 Gew.-% mindestens einer α -Dicarboxylverbindung,

(c) 10,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens einer Epoxidgruppen- und/oder Oxetangruppen-enthaltenden Verbindung

(d) 0 bis 85 Gew.-% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern,
die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich

(e) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Amins enthalten.

Die Zusammensetzungen besitzen eine geringe Eigenfarbe, härten geruchsarm aus und ergeben nach der Aushärtung Massen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften.

EP 0 897 710 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen auf der Basis von Epoxidharzen und bzw. oder Oxetanen, die während oder nach der Bestrahlung mit sichtbarem Licht durch kationische Polymerisation aushärten. Insbesondere betrifft

5 die Erfindung Zusammensetzungen mit einer nur geringen Eigenfarbe und deren Verwendung in dentalen Präparaten. [0002] Bekanntermaßen können Zusammensetzungen mit Verbindungen, die Epoxid- und bzw. oder Oxetangruppen enthalten, kationisch aushärten. Die Auslösung der kationischen Polymerisation erfolgt üblicherweise durch LEWIS- oder BRÖNSTED-Säuren, wobei diese Säuren entweder der kationisch härtbaren Zubereitung zugesetzt oder durch vorgelagerte chemische und insbesondere photochemische Reaktionen erzeugt werden können.

10 [0003] So sind für epoxidgruppenhaltige Zusammensetzungen eine Reihe von sogenannten Photoinitiatoren bekannt, die unter Einwirkung von Licht des Wellenlängenbereiches von 215 bis 400 nm unter Bildung von BRÖNSTED-Säuren zerfallen. Zu diesen Initiatoren zählen beispielsweise Diazoniumverbindungen (US-A-3 205 157), Sulfoniumverbindungen (US-A-4 173 476) und Iodoniumverbindungen (USA-4 264 703, US-A-4 394 403). Bei den erwähnten Beispielen ist man für die Polymerisation kationisch härtbarer Massen allerdings auf die Verwendung von

15 ultraviolettem Licht angewiesen. [0004] Es sind auch photolabile Substanzen bekannt, welche durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht LEWIS- bzw. BRÖNSTED-Säuren freisetzen, die die Polymerisation der kationisch härtbaren Zubereitungen bewirken können. Bei diesen Photoinitiatoren handelt es sich im allgemeinen um Derivate der Cyclopentadienyl-Eisen-Aren-Komplexe (EP-A-0 094 915, WO 96/03453, EP-A-0 661 324). Diese Photoinitiatoren haben den Nachteil, braune bis schwarze Polymerisate zu ergeben, was in den Fällen dentaler Anwendungen zu ästhetisch unbefriedigenden Ergebnissen führt. Außerdem tritt bei der Aushärtung ein intensiver Geruch nach Isopropylbenzol auf, was in dentalen Anwendungen unerwünscht ist.

20 [0005] Weiterhin sind Initiatorsysteme bekannt, die im sichtbaren Bereich kationische Polymerisation ermöglichen. Diese enthalten jedoch farbige Sensibilisatoren, beispielsweise Xanthene oder Fluorene, deren chromophore Gruppen erhalten bleiben und die Polymerisate bunt färben (WO-95/14716; Chemical Abstracts, Vol. 121, 1994, Ref. 58043z) und daher nicht zur Verwendung ästhetisch einwandfreier dentaler Massen geeignet sind.

[0006] Gemäß der WO 96/13538 werden im sichtbaren Licht härtbare Epoxidsysteme mit verbesserter Härtungstiefe beschrieben, die aus

- 30 a) einem kationisch polymerisierbaren Epoxidharz,
b) einem Hydroxylgruppen-enthaltendem Material,
c) einem Aryliodoniumsalz und
d) einer alpha-Dicarbonylverbindung

35 bestehen. Die alpha-Dicarbonylverbindung wirkt als Sensibilisator im sichtbaren Bereich, wobei besonders bevorzugt das Campherchinon eingesetzt wird. Bekanntlich zerfällt Campherchinon bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht unter Bildung freier Radikale, was seit langer Zeit zur Initiierung des Aushärtevorganges von doppelbindungshaltigen Zubereitungen und bevorzugt von dentalen Präparaten genutzt wird.

[0007] Weiterhin sind kombinierte Initiatorsysteme aus Campherchinon und Iodoniumverbindungen bekannt, die 40 jedoch nur zur Polymerisation doppelbindungshaltiger oder anderer radikalisch härtender Massen oder zur Polymerisation von Hybrid-Monomermischungen eingesetzt werden (US-A-5 554 676, US-A-4 828 583).

[0008] Die Verwendung von Hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen führt zwar zu der bereits aus vielen Publikationen bekannten Reaktionsbeschleunigung bei der kationischen Polymerisation von Epoxyverbindungen, initiiert durch Iodoniumverbindungen, und ist bereits zur Erzielung flexibilisierter Epoxidmassen beschrieben (US-A-4 256 828; US- 45 A-4 231 951; EP-B-0 119 425; DE-A-4 324 322.3), jedoch kann die Verwendung von niedermolekularen Hydroxylgruppen-haltigen Verbindungen in relativ hohen Konzentrationen, wie sie in den Patentbeispielen 1 bis 6, 10 bis 16, 22, 23, 32 und 33 der WO 96/13538 angegeben sind, zu einer unvollständigen Einbindung in das polymere Netzwerk mit den Folgen schlechter mechanischer Eigenschaften und hoher extrahierbarer Anteile führen.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, lichtinduziert, kationisch härtende Zusammensetzungen bereitzustellen, die eine 50 geringe Eigenfarbe besitzen, die geruchsarm aushärten und deren Aushärtung zu Massen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften, wie hohe Kohäsion, hohe Druckfestigkeit und Biegefestigkeit und geringen extrahierbaren Anteilen führt.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch lichtinduziert, kationisch härtende Zusammensetzungen, enthaltend

- 55 a) 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens einer Diaryliodoniumverbindung oder eines Gemisches von Diaryliodoniumverbindungen,

- b) 0,01 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens einer α -Dicarbonylverbindung,

c) 10,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens einer Epoxidgruppen- und/oder Oxetangruppen-enthaltenden Verbindung,

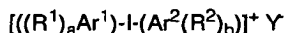
d) 0 bis 85 Gew.-% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich

e) 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-% mindestens eines aromatischen Amins,

enthalten.

[0011] Es ist überraschend, daß die eingesetzten Amine des Bestandteils e) eine beschleunigende Wirkung auf die lichtinduzierte kationische Polymerisation haben. So ist im Stand der Technik beschrieben (DE-A-195 34 594, WO 96/13538), daß sich Amine verzögernd oder sogar inhibierend auf die Polymerisation auswirken. Völlig überraschend ist zudem, daß ein schon sehr geringer Zusatz, beispielsweise 0,001 Gew.-% in der polymerisierenden Zusammensetzung beschleunigende Wirkung hat.

[0012] Die Diaryliodoniumverbindungen des Bestandteils a) weisen die folgende Struktur auf:



[0013] Ar^1 und Ar^2 können unabhängig voneinander verschiedene, substituierte oder unsubstituierte, kondensierte oder nichtkondensierte aromatische Systeme mit 4 bis 20 C-Atomen sein, wie beispielsweise Phenyl, Toly, Cumyl, Anisyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Naphtyl, Thienyl, Furanyl und Pyrazolyl, wobei R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander ein H-Atom, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 19, vorzugsweise 1 bis 9 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, -O(C = O)-, F, Cl, Br, SiR^3_3 und/oder NR^3_2 ersetzt sein können, wobei R^3 ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C=O und/oder -O(C=O)- ersetzt sein können, bedeuten und a und b unabhängig voneinander 1 - 5 sein können. Die Aromaten Ar^1 und Ar^2 können über R^1 und/oder R^2 miteinander verbunden sein.

[0014] Das Gegenanion Y^- ist ein wenig nucleophiles Anion der folgenden Struktur



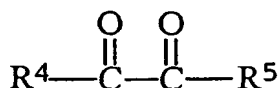
wobei K ein Element der III., V. oder VI. Hauptgruppe, wie beispielsweise B, Al, P, Sb, As oder I ist und x Zahlenwerte von 1 bis 4 annehmen kann. L bedeutet unabhängig voneinander aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Reste mit 1-25 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere C-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, und y kann Zahlenwerte von 0 bis 6 annehmen. Bevorzugte Reste L sind Pentafluorphenyl-, Tetrafluorphenyl-, Trifluorphenyl-, Fluorphenyl-, Phenyl, 4-Trifluormethylphenyl-, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-, Fluor und Iod. Besonders bevorzugte Gegenanionen Y^- sind PF_6^- , SbF_6^- bzw. $B(C_6F_5)_4^-$. Weitere Diaryliodoniumverbindungen sind beispielsweise auch in der US-A-4 246 703 beschrieben.

[0015] Besonders geeignete Diaryliodoniumverbindungen sind:

- Diphenyliodoniumtetrafluorborat
- Diphenyliodoniumhexafluorophosphat
- Diphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- Diphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Bis-(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorophosphat
- Bis-(4-methylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat
- Bis-(4-methylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl-4-methylphenyliodoniumhexafluorophosphat
- Phenyl-4-methylphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl-4-methoxyphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- Phenyl-4-methoxyphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl-3-nitrophenyliodoniumhexafluorophenylantimonat
- Phenyl-3-nitrophenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat
- Bis(4-tert-butylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Phenyl 4-diphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- Dinaphthylidoniumhexafluorophosphat
- Dinaphthylidoniumhexafluoroantimonat

- Dinaphthylidoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- Bis(4-dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat
- Bis(4-dodecylphenyl)iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat
- 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyliodoniumhexafluoroantimonat
- 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyliodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat

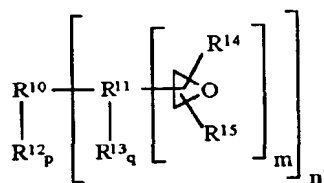
[0016] Unter α -Dicarbonylverbindungen des Bestandteils b) sind Verbindungen folgender Struktur zu verstehen:



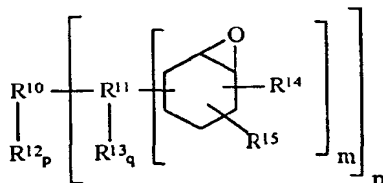
wobei R^4 und R^5 gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch oder aromatisch sein können. R^4 und R^5 können zusammen Ringstrukturen bilden, die unsubstituiert oder substituiert mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen oder kondensierten aromatischen Resten sind. Bevorzugte α -Dicarbonylverbindungen sind Campherchinon, Benzil, 2,3-Butandion und 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexandion, besonders bevorzugt ist Campherchinon.

[0017] Unter kationisch härtbaren Verbindungen des Bestandteils sind aliphatische oder aromatische Epoxide (Typ 1), cycloaliphatische Epoxide (Typ 2) oder Oxetane (Typ 3) mit folgenden Strukturen zu verstehen:

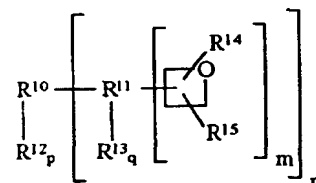
Typ 1



Typ 2



Typ 3



[0018] Es bedeuten:

R^{10} einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$, SiR_3 und/oder NR_2 ersetzt sein können und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ ersetzt sein können,

R^{11} einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$, SiR_3 und/oder NR_2 ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ ersetzt sein können,

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$, SiR_3 und/oder NR_2 ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ ersetzt sein können,

n 2 bis 7, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 bis 4,

m 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7, insbesondere 1 bis 5,

p 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2,

q 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2

[0019] Besonders geeignete Epoxide bzw. Oxetane gemäß Komponente c) sind

- 5 • Tetrakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan,
• 1,10-Decandiylbis(oxy-methylen)bis(3-ethyloxetan),
- 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethyl cyclopentasiloxan,
- Vinylcyclohexenoxid,
- Vinylcyclohexendioxid,
- 10 • 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat,
- Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether
- 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat,
- 3,4-Epoxy-cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxycyclohexanmetadioxan,
- 1,4 Butandiyl-bisoxymethylenbis(3-ethyloxetan),
- 15 • 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat,
- 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan
- Bis-(3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl)adipat.

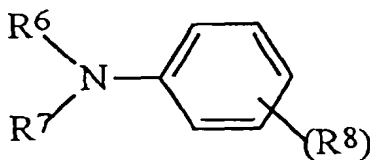
[0020] Füllstoffe des Bestandteils d) können übliche dentale Füllstoffe, beispielsweise Quarz, gemahlene gegebenenfalls röntgenopake oder reaktive Gläser, Splitterpolymerisate, schwer lösliche Fluoride, wie CaF_2 , YF_3 (EP-B- 0 238 025), Kieselgele sowie pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate sein.

[0021] Ebenso können ein oder mehrere wasserlösliche anorganische komplexe Fluoride der allgemeinen Formel A_nMF_m , worin A ein ein- oder mehrwertiges Kation, M ein Metall der II., III., IV. oder V. Haupt- oder Nebengruppe, n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 3 bis 6 bedeuten (DE-A- 4 445 266), als fluoridabgebende Bestandteile enthalten sein.

[0022] Zum besseren Einbau in die Polymermatrix kann es von Vorteil sein, die Füllstoffe sowie gegebenenfalls die röntgenopaken Zusatzstoffe, wie YF_3 , zu hydrophobieren. Übliche Hydrophobierungsmittel sind Silane, beispielsweise Glycidyl-oxyp-propyltrimethoxysilan. Die maximale Korngröße der anorganischen Füllstoffe beträgt vorzugsweise 20 μm , insbesondere 12 μm . Ganz besonders bevorzugt werden Füllstoffe mit einer mittleren Korngröße kleiner als 7 μm eingesetzt.

[0023] Die oxidierend wirkenden Zusatzstoffe von Bestandteil können organische oder anorganische Feststoffe oder Flüssigkeiten sein. Diese Zusatzstoffe beschleunigen die Initiierung und erhöhen den Polymerisationsgrad. Geeignete oxidierend wirkende Zusatzstoffe sind Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, Dialkylperoxide, wie Di-tert.-butylperoxid, Diarylperoxide, wie Dibenzoylperoxid, Perester, wie tert.-Butylperbenzoat oder tert.-Butylisononanoat, anorganische Oxidationsmittel, wie Kaliumpersulfat, Natriumperborat, besonders bevorzugt Cumolhydroperoxid bzw. Kaliumpersulfat.

[0024] Unter den aromatischen Aminen des Bestandteils ei sind Verbindungen zu verstehen, die folgende Struktur aufweisen:



wobei R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander, ein H-Atom, einen aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 19, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, $-\text{O}(\text{C} = \text{O})-$, SiR^9_3 und/oder NR^9_2 ersetzt sein können, wobei R^9 ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder $-\text{O}(\text{C} = \text{O})-$ ersetzt sein können, bedeuten und z Zahlenwerte von 1 bis 5 annehmen kann. R^6 und R^7 oder/und R^6 und R^8 können zusammen Ringstrukturen bilden, die unsubstituiert oder substituiert mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen oder kondensierten aromatischen Resten sind.

[0025] Bevorzugte Amine sind Dimethylanilin, Diethylanilin, Ethyl-4-dimethyl-aminobenzoat, 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat, 4-Dimethylaminobenzaldehyd und seine Derivate, wie Benzaldoxime, Azomethine, Benzylidenanilin, Hydrobenzamid, Benzoin, Benzile, Hydrobenzoin, Benzoesäurebenzylester.

[0026] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden durch Zusammenmischen der einzelnen Bestandteile hergestellt. Die Reihenfolge der Zugabe ist nicht kritisch. Vorzugsweise wird die Epoxidgruppen- und/oder Oxetangruppen-haltige Verbindung vorgelegt und in diese die Diaryliodoniumverbindung, die α -Dicarbonylverbindung und das aromatische Amin eingerührt. Anschließend werden der Füllstoff und die anderen Modifizierungsmittel eingeknetet.

5 [0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur lichtinduzierten kationischen Polymerisation auf der Grundlage von Epoxidgruppen- und bzw. oder Oxetangruppen enthaltenden Verbindungen. Das Initiatorsystem ist geeignet, gefüllte Zusammensetzungen auszuhärten. Einen besonderen Vorteil bieten die Zusammensetzungen bei der dentalen Anwendung. Die polymerisierbaren Zubereitungen haben überraschend kurze Aushärtungszeiten, wobei diese Aushärtungszeiten durch Art und Konzentration zusätzlicher Aktivatoren, beispielsweise oxidierend wirkender
10 Zusatzstoffe, sehr genau eingestellt werden können.

[0028] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich für das Verkleben, Vergießen und Beschichten von Substraten sowie für Dentalmassen.

[0029] Ein sehr wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist der außerordentlich gute ästhetische Eindruck der ausgehärteten Massen. Die Polymerisate sind zahnfarben einstellbar und dadurch für die
15 dentale Anwendung besonders geeignet. Durch die hohe Transparenz der Polymerisate wird eine außergewöhnliche Härtungstiefe erreicht.

[0030] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert:

Beispiele

20 [0031] Durch Mischen der in Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen wurden die nicht gefüllten, kationisch härtbaren einkomponentigen Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 bis 13 hergestellt. Diese Zusammensetzungen stellen die Harzmatrix für daraus hergestellte gefüllte Zusammensetzungen (Composite) gemäß den Beispielen 14 bis 20 dar (Tabelle 2)

Tabelle 1

Bestandteile der nicht gefüllten, kationisch härtbaren, einkomponentigen Zusammensetzungen

| | | Beispiele (Zusammensetzung in Gew.-%) | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|
| Bestand- teil | Verbindung | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| a) | Bis (4-Dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat | 1,05 | | 0,6 | 2,0 | 1,0 | | 2,0 | | 1,2 | | | 2,1 | 2,0 |
| a) | 4-Methylphenyl-4-isopropylphenyl- iodoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat | | 1,4 | | | 1,2 | 2,0 | | 2,0 | 1,0 | 2,1 | 2,1 | | |
| b) | Campherchinon | 1,05 | 1,4 | 0,6 | 0,9 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,8 | 0,6 | 0,85 | 0,895 | 0,89 | 1,0 |
| e) | Ethyl-4-dimethylaminobenzoat | 0,9 | | 0,6 | | 0,3 | 0,1 | 0,2 | | 0,2 | 0,05 | 0,005 | 0,005 | |
| e) | 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat | | 0,1 | | 0,4 | | | | 0,2 | 0,3 | | | 0,005 | 0,3 |
| c) | 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4- epoxycyclohexancarboxylat | 80,0 | 50,0 | 48,0 | | | | 97,0 | 48,5 | | 48,5 | 30,0 | 48,5 | 48,7 |
| c) | Bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat | 17,0 | | | 33,0 | | 48,7 | | | 48,3 | | 30,0 | | |
| c) | 1,3,5,7 Tetrakis-(2,1-ethandiy-3,4-epoxycyclohexyl)- 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan | | 46,0 | 49,0 | 64,0 | | 48,7 | | | 48,4 | 48,5 | 27,0 | 48,5 | 48 |
| c) | 3,3'-(1,10-Decandylbis(oxymethylen))bis(3-ethyloxetan) | | | | | 97,0 | | | 48,5 | | | | | |
| d) | Cumolhydroperoxid / 80 %ig in Cumol | | 1,1 | 1,2 | | | | | | | | | | |
| d) | K ₂ S ₂ O ₈ | | | | | | 0,9 | | | | | | | |
| d) | + tert.-Butylperbenzoat | | | | | | | | | | | | | 0,5 |

[0032] Alle Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 1 bis 13 härteten bei Bestrahlung mit einer Lampe (Lichtgerät Elipar II, ESPE Dental-Medizin GmbH & Co. KG Deutschland), die sichtbares Licht im Wellenlängenbereich von 400 bis 500 nm erzeugt, innerhalb von 20 Sekunden aus. Die erhaltenen Polymerisate waren transparent und wiesen hohe

Festigkeiten auf.

[0033] Die in Tabelle 2 charakterisierten Komposit-Zusammensetzung gemäß den Beispielen 14 bis 20 härteten bei Bestrahlung mit der beschriebenen Lampe innerhalb von 40 Sekunden aus.

Tabelle 2

| Zusammensetzung der gefüllten, kationisch härtbaren einkomponentigen Zubereitungen | | | | | |
|--|--|--------|---|----------------------------|---|
| Beispiel-Nr. | Nicht gefüllte Zusammensetzung | | Füllstoffe | | |
| | Zusammen- setzung entspre- chend Beispiel Nr. | Gew.-% | Silbond ^{a)} 800 EST Gew.-% | Quarz ^{b)} Gew.-% | Splitterpolymeri- sat ^{c)} Gew.-% |
| 14 | 6 | 30 | | 70 | |
| 15 | 7 | 22 | 78 | | |
| 16 | 11 | 40 | | 60 | |
| 17 | 12 | 27 | 73 | | |
| 18 | 12 | 25 | | 75 | |
| 19 | 12 | 40 | | | 60 |
| 20 | 13 | 29 | | 71 | |

a) Quarzgutmehl, silanisiert, Quarzwerke Frechen

b) Quarz, mittlere Korngröße 0,9 µm wurde mit 5 % Glycidylxypropyltrimethoxysilan silanisiert

c) Das Splitterpolymerisat wurde durch Mahlen und Sieben der ausgehärteten Masse nach Beispiel 7 erhalten.

[0034] Die erhaltenen Polymerisate waren farblos bis zahnfarben.

[0035] Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Ermittlung wesentlicher Eigenschaften, die unter Verwendung der Komposit-Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 14 bis 20 erreicht wurden

Tabelle 3

| Eigenschaften der ausgehärteten Massen der Bei- spiele 14 bis 20 | | |
|---|-----------------------------|-----------------|
| Beispiel | Biegefestigkeit ISO 4049 | Druckfestigkeit |
| 14 | 110 MPa | 381 MPa |
| 15 | 131 MPa | 410 MPa |
| 16 | 95 MPa | 352 MPa |
| 17 | 99 MPa | 361 MPa |
| 18 | 122 MPa | 395 MPa |
| 19 | 75 MPa | 297 MPa |
| 20 | 113 MPa | 356 MPa |

[0036] Die Beispiele belegen, daß mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausgehärtete Massen erzielbar sind, sie sich auf Grund der nur geringen Eigenfarbe und der sehr guten mechanischen Eigenschaften für dentale Anwendungen und insbesondere für Füllungsmaterialien und Befestigungszemente hervorragend eignen.

Patentansprüche

1. Mit sichtbarem Licht kationisch härtende Zusammensetzung, enthaltend

(a) 0,01 bis 8 Gew.-% mindestens einer Diaryliodoniumverbindung,

(b) 0,01 bis 8 Gew.-% mindestens einer α -Dicarbonylverbindung,

(c) 10,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens einer Epoxidgruppen- und/oder Oxetangruppen-enthaltenden Verbindung

(d) 0 bis 85 Gew.-% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich

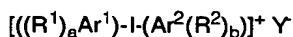
(e) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Amins enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Bestandteile

- (a) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%,
- (b) in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% und
- (e) in einer Menge von 0,01 bis 3 Gew.-%

enthält.

3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diaryliodoniumverbindungen des Bestandteils (a) folgende Struktur aufweisen:



wobei bedeuten:

- Ar^1, Ar^2 unabhängig voneinander verschiedene, substituierte oder unsubstituierte, kondensierte oder nicht-kondensierte aromatische Systeme mit 4 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl, Toly, Cumyl, Anisyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Naphtyl, Thienyl, Furanyl und Pyrazolyl
- R^1, R^2 unabhängig voneinander ein H-Atom, einen aliphatischen Rest mit 1 bis 19, vorzugsweise 1 bis 9 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, -O(C = O)-, F, Cl, Br, SiR^3_3 und/oder NR^3_2 ersetzt sein können, wobei R^3 ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder -O(C = O)- ersetzt sein können, wobei die Aromaten Ar^1 und Ar^2 über R^1 und/oder R^2 miteinander verbunden sein können,
- a und b unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 1 bis 5, und
- Y^- ein wenig nukleophiles Anion der Formel

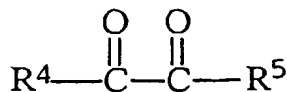


worin bedeuten:

- K ein Element der III., V. oder VII. Hauptgruppe, vorzugsweise B, Al, P, Sb, As oder I
- x eine Zahl von 1 bis 4
- L voneinander unabhängige aromatische, aliphatische, araliphatische oder cycloaliphatische Reste mit 1-25 C-Atomen, bei denen ein oder mehrere C-Atome durch F, Cl, Br oder I ersetzt sein können, und
- y eine Zahl von 0 bis 6.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß YPF_6^- , SbF_6^- oder $B(C_6F_5)_4^-$ ist.

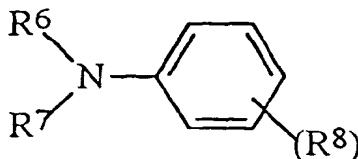
5. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die α -Dicarbonylverbindungen des Bestandteils (b) folgende Struktur aufweisen:



in welcher R^4 und R^5 unabhängig voneinander substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch oder aromatisch sein können und R^4 und R^5 zusammen Ringstrukturen bilden können, die unsubstituiert oder substituiert mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen oder kondensierten aromatischen Resten sind.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (b) Campherchinon, Benzil, 2,3-Butandion und/oder 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexandion, vorzugsweise Campherchinon, enthält.

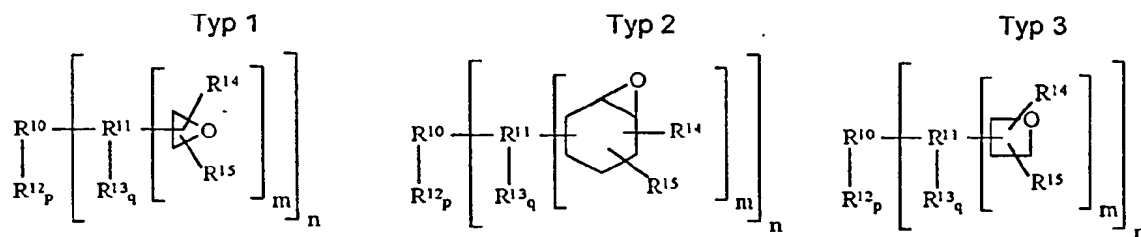
7. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Amine des Bestandteil (e) die folgende Struktur besitzen:



in der R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander ein H-Atom, einen aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Rest mit 1 bis 19, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen bedeuten, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, -O(C = O)-, SiR^9_3 und/oder NR^9_2 ersetzt sein können und R^9 ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder -O(C = O)-ersetzt sein können, und z Zahlenwerte von 1 bis 5 annehmen kann und R^6 und R^7 oder R^6 und R^8 zusammen Ringstrukturen bilden können die unsubstituiert oder mit aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen oder kondensierten aromatischen Resten substituiert sein können.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bestandteil (c) Dimethylanilin, Diethylanilin, Ethyl-4-dimethyl-aminobenzoat, 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, Benzaloxime, Azomethine, Benzylidenanilin, Hydrobenzamid, Benzoine, Benzile, Hydrobenzoine und/oder Benzoessäurebenzylester, vorzugsweise Ethyl-4-dimethyl-aminobenzoat, 2-Butoxyethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat enthält.

9. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidgruppen und/oder Oxetangruppen-enthaltenden Verbindungen des Bestandteils (c) folgende Struktur aufweisen:



wobei bedeuten:

R^{10} einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 0 bis 22, vorzugsweise 0 bis 18 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, -O(C = O)-, SiR_3 und/oder NR_2 ersetzt sein können und wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder -O(C = O)- ersetzt sein können,

R^{11} einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 15 C-Atomen oder eine Kombination dieser Reste, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, -O(C = O)-, SiR_3 und/oder NR_2 ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder -O(C = O)- ersetzt sein können,

$R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$ unabhängig voneinander ein H-Atom oder einen aliphatischen Rest mit 1 bis 9, vorzugsweise 1 bis 7 C-Atomen, wobei ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O, -O(C = O)-, SiR_3 und/oder NR_2 ersetzt sein können, wobei R ein aliphatischer Rest mit 1 bis 7 C-Atomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch O, C = O und/oder -O(C = O)- ersetzt sein können,

n 2 bis 7, vorzugsweise 2 bis 5, insbesondere 2 bis 4,

m 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 7, insbesondere 1 bis 5,

p 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2,

q 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) 1,3,5,7-Tetrakis-(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxan, 1,10-Decandiylbis(oxymethylen)bis(3-ethyloxetan), 1,3,5,7,9-Pentakis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)-1,3,5,7,9-pentamethylcyclopentasiloxan, Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid, 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat, Bis (2,3-epoxycyclopentyl) ether; 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyladipat, 3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy (cyclohexanmetadioxan), 1,4 Butandiylbis(oxymethylen) bis (3-ethyloxetan), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-bis(2,1-ethandiyl-3,4-epoxycyclohexyl)disiloxan und/oder Bis-(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)adipat enthält.

11. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als oxidierend wirkende Zusatzstoffe des Bestandteils (d) Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diarylperoxide, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylisononanoat, Kaliumpersulfat und/oder Natriumperborat enthält.

12. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Füllstoffe des Bestandteils (d) Quarz, gemahlene gegebenenfalls röntgenopake oder reaktive Gläser, Splitterpolymerisate, schwer lösliche Fluoride, wie CaF_2 , YF_3 , Kieselgele und/oder pyrogene Kieselsäure oder deren Granulate enthält.

13. Verwendung der Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 12 für das Verkleben, Vergießen und Beschichten von Substraten.

14. Verwendung der Zusammensetzungen nach den Ansprüchen 1 bis 12 in Dentalmassen, insbesondere zur Herstellung von Zahnfüllungsmaterialien, Bondingmaterialien, Füllungs- und Befestigungszementen, Provisorienkunststoffen, Verblendmaterialien, Versiegelungsmaterialien, Prothesenzähnen, Kunststoffen zur Anfertigung von totalen oder partiellen Prothesen.



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:
06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int. Cl.⁷: **A61K 6/087**, C08G 59/68,
C08G 65/18

(43) Veröffentlichungstag A2:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(21) Anmeldenummer: 98115822.3

(22) Anmeldetag: 21.08.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Weinmann, Wolfgang**
82205 Gilching (DE)
• **Eckhardt, Gunther**
82346 Frieding (DE)

(30) Priorität: 21.08.1997 DE 19736471

(74) Vertreter:
Freiherr von Wittgenstein, Arved, Dr. et al
Patentanwälte Abitz & Partner
Postfach 86 01 09
81628 München (DE)

(71) Anmelder: **ESPE Dental AG**
82229 Seefeld (DE)

(54) **Lichtinduziert kationisch härtende Zusammensetzungen und deren Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft mit sichtbarem Licht kationisch härtende Zusammensetzungen, enthaltend:

(a) 0,01 bis 8 Gew.-% mindestens einer Diaryliodoniumverbindung,

(b) 0,01 bis 8 Gew.-% mindestens einer α -Dicarboxylverbindung,

(c) 10,0 bis 99,9 Gew.-% mindestens einer Epoxidgruppen- und/oder Oxetangruppen-enthaltenden Verbindung

(d) 0 bis 85 Gew.-% an Modifikatoren, wie Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Fließverbesserern, Thixotropiemitteln, polymeren Verdickern, oxidierend wirkenden Zusatzstoffen, Stabilisatoren und Verzögerern,
die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie zusätzlich

(e) 0,001 bis 5 Gew.-% mindestens eines aromatischen Amins enthalten.

Die Zusammensetzungen besitzen eine geringe Eigenfarbe, härten geruchsarm aus und ergeben nach der Aushärtung Massen mit sehr guten mechanischen Eigenschaften.

EP 0 897 710 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 11 5822

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| E | WO 98 47046 A (MINNESOTA MINING & MFG) 22. Oktober 1998 (1998-10-22) * Seite 1, Zeile 26 - Seite 3, Zeile 7 * * Seite 3, Zeile 17 - Seite 7, Zeile 4 * * Seite 8, Zeile 3 - Seite 12, Zeile 9 * * Seite 13, Zeile 22 - Seite 14, Zeile 23 * * Seite 16, Zeile 15 - Seite 19, Zeile 25 * | 1, 10, 12-14 | A61K6/087 C08G59/68 C08G65/18 |
| X, D | WO 96 13538 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9. Mai 1996 (1996-05-09) * Seite 3, Zeile 3 - Seite 6, Zeile 17 * * Seite 10, Zeile 12 - Seite 13, Zeile 3 * * Seite 14, Zeile 4 - Seite 15, Zeile 5 * * Seite 16, Zeile 17 - Seite 19, Zeile 16 * * Seite 31, Zeile 4 - Zeile 20 * | 1-10, 12, 14 1, 11 | |
| Y | WO 97 18792 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29. Mai 1997 (1997-05-29) * Seite 5, Zeile 11 - Seite 8, Zeile 29 * * Seite 19, Zeile 8 - Zeile 18 * | 1, 11 | |
| A | EP 0 728 790 A (HERAEUS KULZER GMBH) 28. August 1996 (1996-08-28) * Seite 3, Zeile 5 - Zeile 10 * * Seite 9, Zeile 29 - Zeile 36 * | 1-14 | |
| A | EP 0 764 691 A (THERA GES FUER PATENTE) 26. März 1997 (1997-03-26) * Seite 2, Zeile 54 - Seite 3, Zeile 38 * * Seite 6, Zeile 5 - Zeile 10 * * Seite 6, Zeile 49 - Zeile 52 * * Seite 7, Zeile 18 - Zeile 25 * | 1-14 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 13. Juli 2000 | Prüfer Cousins-Van Steen, G |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 5822

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6) |
| A,D | BI, YUBAI ET AL: "A Visible Light Initiating System for Free Radical Promoted Cationic Polymerization" MACROMOLECULES (1994), 27(14), 3683-93 , 1994, XP000457200 ----- | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) |
| | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort | Abchlußdatum der Recherche | Prüfer | |
| DEN HAAG | 13. Juli 2000 | Cousins-Van Steen, G | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | | |

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 5822

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-07-2000

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9847046 A | 22-10-1998 | US 6025406 A | 15-02-2000 |
| | | AU 6444398 A | 11-11-1998 |
| | | BR 9807973 A | 08-03-2000 |
| | | CN 1252138 T | 03-05-2000 |
| | | EP 0968459 A | 05-01-2000 |
| | | NO 994954 A | 11-10-1999 |
| | | US 6043295 A | 28-03-2000 |
| WO 9613538 A | 09-05-1996 | AU 3971895 A | 23-05-1996 |
| | | EP 0789721 A | 20-08-1997 |
| | | JP 10508067 T | 04-08-1998 |
| | | US 5856373 A | 05-01-1999 |
| WO 9718792 A | 29-05-1997 | AU 7439696 A | 11-06-1997 |
| | | EP 0873107 A | 28-10-1998 |
| | | JP 2000500486 T | 18-01-2000 |
| EP 0728790 A | 28-08-1996 | DE 19506222 A | 29-08-1996 |
| | | DE 59605086 D | 08-06-2000 |
| | | JP 2880446 B | 12-04-1999 |
| | | JP 8245783 A | 24-09-1996 |
| | | US 5750590 A | 12-05-1998 |
| EP 0764691 A | 26-03-1997 | DE 19534668 A | 20-03-1997 |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82